

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
1. Mai 2003 (01.05.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/035743 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08L 23/02,  
77/00, 67/00, 69/00, 23/08, B43K 19/14

(74) Anwalt: TICONA GMBH; Patent- und Lizenzabteilung,  
Professor-Staudinger-Strasse, Lyonerstrasse 38, R300,  
65451 Kelsterbach (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/11741

(22) Internationales Anmeldedatum:  
19. Oktober 2002 (19.10.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 52 146.4 25. Oktober 2001 (25.10.2001) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): TICONA GMBH [DE/DE]; Professor-Staudinger-Strasse, 65451 Kelsterbach (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BEER, Ekkehard [DE/DE]; Adolfsecker Weg 15, 65307 Bad Schwalbach (DE). GOERLITZ, Wolfram [DE/DE]; Galileistrasse 12, 65193 Wiesbaden (DE). HEUKELBACH, Dirk [DE/DE]; Friedrich-Ebert-Strasse 73B, 64331 Weiterstadt (DE).

(54) Title: METHOD FOR REDUCING THE TOUGHNESS OF SHAPED PLASTIC PARTS TO BE MECHANICALLY WORKED AND THE USE THEREOF

**WO 03/035743 A1** (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REDUZIERUNG DER ZÄHIGKEIT MECHANISCH ZU BEARBEITENDER FORMTEILE AUS KUNSTSTOFF SOWIE DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for reducing the toughness of shaped plastic parts, which is characterized in that at least one semi-crystalline polymer and at least one non-crystalline polyolefin are melted in a heated mixing unit and mixed, the produced mixture is processed to a shaped plastic compound, and the shaped plastic compound is processed to shaped parts. Said shaped parts have improved properties when machined.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduzierung der Zähigkeit von Kunststoff-Formteilen, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein teilkristallines Polymer und mindestens ein amorphes Polyolefin in einem beheizbaren Mischaggregat aufgeschmolzen und vermischt werden, die entstehende Mischung zu einer Kunststoff-Formmasse verarbeitet wird, und die Kunststoff-Formmasse zu Formteilen verarbeitet wird. Die Formteile weisen verbesserte Eigenschaften bei der spanenden Bearbeitung auf.

BEST AVAILABLE COPY

Verfahren zur Reduzierung der Zähigkeit mechanisch zu bearbeitender Formteile aus Kunststoff sowie deren Verwendung

5

Zahlreiche Formteile aus Kunststoff werden heute noch spanend bearbeitet. Viele dieser Teile wurden und werden zum Teil auch heute noch aus Polyvinylchlorid (PVC) hergestellt. Es wird jedoch versucht, dieses Material aus Gründen des Umweltschutzes und der Kosten durch Polyolefine und andere teilkristalline

10 Polymere zu substituieren.

Nachteilig ist hierbei jedoch die hohe Zähigkeit derartiger Polymere. Diese ist zwar für viele Anwendungen erwünscht, bei spanender Bearbeitung des Kunststoffes aber nachteilig, da diese Materialeigenschaft bei der Bearbeitung nicht automatisch zum Spanabriß führt. Der abgehobene Span bleibt deshalb oft an dem bearbeiteten

15 Formteil hängen und muß in einem weiteren Arbeitsschritt entfernt werden. Hierbei bleiben außerdem oft scharfe Bruchkanten zurück, die die Verletzungsgefahr erhöhen. Dies ist bei der Herstellung von Schreibgeräten wie Bleistiften, insbesondere jedoch von anspitzbaren Kosmetikstiften, wie beispielsweise Lidstrich ein erheblicher Nachteil.

20 Nach dem aktuellen Stand der Technik kann durch Zusatz von Additiven, wie zum Beispiel anorganischen und/oder organischen Füllstoffen, insbesondere mineralischen Füllstoffen, diese gewünschte Versprödung bewirkt werden. Nachteilig hierbei ist jedoch die Erhöhung der Viskosität der resultierenden Kunststoff-Formmasse sowie eine stärkere Beanspruchung des Schneidwerkzeuges  
25 an seiner Schnittkante. Diese verstumpft schneller und das Werkzeug hat eine geringere Standzeit.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, die Nachteile des Standes der Technik mit einfachen Mitteln zu beheben.

30 Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Reduzierung der Zähigkeit von Formteilen aus Kunststoff, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein teilkristallines Polymer und mindestens ein amorphes Polyolefin in einem beheizbaren Mischaggregat aufgeschmolzen und vermischt werden, die

entstehende Mischung zu einer Kunststoff-Formmasse verarbeitet wird, und die Kunststoff-Formmasse zu Formteilen verarbeitet wird.

Es wurde überraschend gefunden, daß die gewünschte Reduzierung der Zähigkeit des teilkristallinen Polymers durch Mischen mit einem amorphen Polyolefin erreicht werden kann. Diese amorphen Polyolefine bilden mit anderen teilkristallinen Polymeren keine homogene Mischung, wodurch die Sprödigkeit des Basismaterials zunimmt. In einer vorteilhaften Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung kann der Grad der Sprödigkeit durch Verwendung von amorphen Polyolefinen mit bestimmten Glasktemperaturen wie gewünscht eingestellt werden. Durch Wahl der Glasktemperaturen kann außerdem eine Anpassung an das Schmelz- und Erweichungsverhalten des teilkristallinen Polymers durchgeführt werden. Hierdurch wird die spätere Verarbeitung erleichtert, da dann bei einem Aufschmelzen der Kunststoff-Formmasse zur Verarbeitung das erfindungsgemäß eingesetzte Additiv, das amorphe Polyolefin, ebenfalls schmilzt.

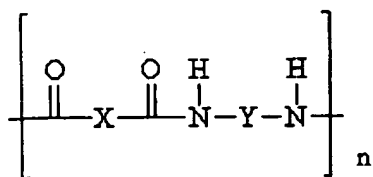
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formteile für die spanende Bearbeitung.

Als teilkristalline Polymere können prinzipiell alle solchen Materialien eingesetzt werden, bevorzugt sind Polyolefine, Polyester und Polyamide, Geeignete Materialien sind beispielsweise teilkristalline Polyolefine. Solche Materialien sind beispielsweise in Saechtling, Kunststoff-Taschenbuch, Hanser-Verlag, 27. Auflage 1998 auf den Seiten 375 bis 413 beschrieben, worauf Bezug genommen wird. Im allgemeinen sind dies Polymere von Ethylen oder  $\alpha$ -Olefinen wie Propen, n-Buten, iso-Buten oder höheren  $\alpha$ -Olefinen oder daraus hergestellte Copolymere. Vorteilhaft verwendbar sind aus Monomeren mit 2 bis 6 C-Atomen hergestellte Polyolefine, insbesondere Polypropylen, Polyethylene wie HDPE, LDPE und LLDPE. Auch Mischungen mehrerer teilkristalliner Polyolefine sind verwendbar. Das teilkristalline Polyolefin enthält gegebenenfalls weitere zugesetzte Additive in jeweils wirksamen Mengen.

Weiter geeignet als teilkristalline Polymere sind zum Beispiel Polyester,

insbesondere thermoplastische Polyester, sowie deren Mischungen. Diese enthalten polymerisierte Einheiten, die abgeleitet sind von Estern mindestens einer aromatischen Dicarbonsäure, insbesondere Terephthalsäure, Isophthalsäure oder auch 2,6-Naphthalindicarbonsäure, und von mindestens einem aliphatischen Diol, insbesondere Ethylenglycol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, oder die polymerisierte Tetrahydrofuraneinheiten, Polyethylenglycol enthalten. Beispiele geeigneter Polyester sind beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of Ind. Chem., ed. Barbara Elvers, Vol. A24, Polyester section (pp. 227 - 251) VCH Weinheim-Basel-Cambridge-New-York (1992), worauf Bezug genommen wird. Bevorzugt sind Polyester wie Polyethylenterephthalat (PET) oder Polybutylenterephthalat (PBT) sowie Copolyester, die Butylenterephthalat- und Butylenisophthalateinheiten enthalten. Die Polyester können auch modifiziert sein durch Einpolymerisation von aliphatischen Dicarbonsäuren, wie zum Beispiel Glutarsäure, Adipinsäure oder Sebazinsäure, oder durch Einpolymerisation von Polyglycolen, wie beispielsweise Diethylenglycol oder Triethylenglycol, oder anderen, höhermolekularen Polyethylenglycolen. Die Polyester können ebenso andere polymerisierte Einheiten enthalten, die abgeleitet sein können von Hydroxycarbonsäuren, vorzugsweise von Hydroxybenzoesäure oder von Hydroxynaphthalincarbonsäure.

Geeignete Polyamide sind beispielsweise beschrieben in Saechtling, Kunststoff-Taschenbuch, 27. Auflage 1998, Hanser Verlag, Seiten 465 bis 478. Polyamide besitzen die allgemeine Formel



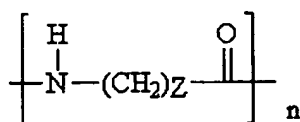
wobei X und Y gleich oder verschieden sein können und ein aromatisches oder aliphatisches Radikal darstellen. Die aromatischen Radikale sind im Allgemeinen in meta- oder para- Position substituiert. Aliphatische Radikale sind meist unverzweigte, lineare oder cyclische Radikale, obwohl auch Materialien mit verzweigten Radikalen hergestellt und verwendet werden können. Vorzugsweise sind die aliphatischen Radikale linear, unverzweigt und besitzen 4 bis 13

Kohlenstoffatome. Besonders bevorzugte Polyamide sind Materialien, wobei X ein lineares, aliphatisches Radikal mit 4, 7, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen symbolisiert und Y ein lineares, aliphatisches Radikal mit 4 oder 6 Kohlenstoffatomen darstellt. In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung wird ein Polyamid verwendet, bei welchem

5 X ein in para- oder meta-Stellung substituierter Phenylrest und Y ein lineares, aliphatisches Radikal mit 6 Kohlenstoffatomen oder ein 2,2-Dimethyl-4-methyl-hexylrest ist.

n ist eine ganze Zahl größer als 1, vorzugsweise zwischen 2 und 1000, insbesondere zwischen 80 und 100.

10 Weiter vorteilhafte Polyamide besitzen die allgemeine Formel



wobei Z gleich 5, 10 oder 11 und n größer als 1 ist, vorzugsweise jedoch zwischen 2

15 und 1000, insbesondere zwischen 80 und 100 liegt. Die Eigenschaften, Herstellung und Verarbeitung solcher Materialien sind dem Fachmann allgemein bekannt.

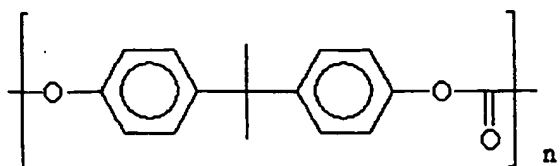
Obwohl Polycarbonate nicht teilkristallin sind, so tritt bei diesen Polymeren das gleiche Problem auf, nämlich der schlechte Spanabrieb durch die Zähigkeit des

20 Polymeren, welches auf die gleiche Weise durch Mischen mit mindestens einem amorphen Polyolefin behoben werden kann. Polycarbonate sind beispielsweise beschrieben in Saechtling, Kunststoff-Taschenbuch, 27. Auflage 1998, Hanser Verlag, auf den Seiten 479 bis 485. Polycarbonate können beispielsweise durch

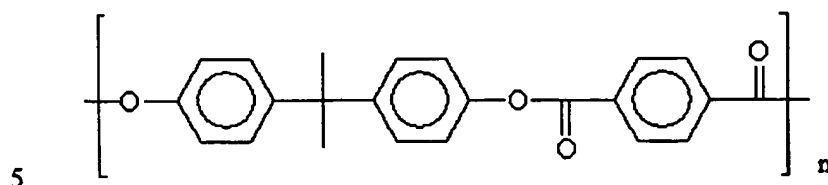
25 Reaktion von Bisphenol A mit Phosgen, oder durch Schmelzkondensation von Diphenylcarbonat mit Bisphenol A hergestellt werden. Mögliche Comonomere sind Bisphenol TMC und Bisphenol S (Dihydroxydiphenylsulfid). Die Flammwidrigkeit solcher Materialien kann verbessert werden durch Verwendung von halogenierten Bisphenolderivaten, insbesondere bromhaltigen Bisphenolderivaten.

30 Geeignete Polycarbonate haben meist die allgemeine Formel

5



und können ebenfalls Repetiereinheiten der Struktur



besitzen, wobei  $n$  größer ist als 1 und vorzugsweise zwischen 2 und 10.000 liegt. Insbesondere bevorzugt sind Polycarbonate bei denen  $n$  derart bemessen ist, daß das mittlere Molekulargewicht 30.000 g/mol nicht überschreitet.

Diese Materialien können Bisphenoleinheiten enthalten, die am aromatischen Ring, beispielsweise mit Brom, substituiert sein können, oder die unterschiedliche aliphatische Reste an dem Kohlenstoffatom tragen, welches die aromatischen Ringe verbindet (beispielsweise Bisphenol TMC- haltige Polycarbonate), oder bei denen die aromatischen Ringe mit einem Heteroatom verbunden sind, wie beispielsweise Schwefel (Bisphenol S -haltige Materialien).

15

Unter amorphen Polyolefinen werden im Sinne der vorliegenden Erfindung solche Polyolefine verstanden, welche trotz einer regellosen Anordnung der Molekülketten bei Raumtemperatur Feststoffe sind. Ihr Kristallinitätsgrad liegt im allgemeinen unter 5 %, vorzugsweise unter 2 %, oder beträgt 0 %, bestimmt durch

20

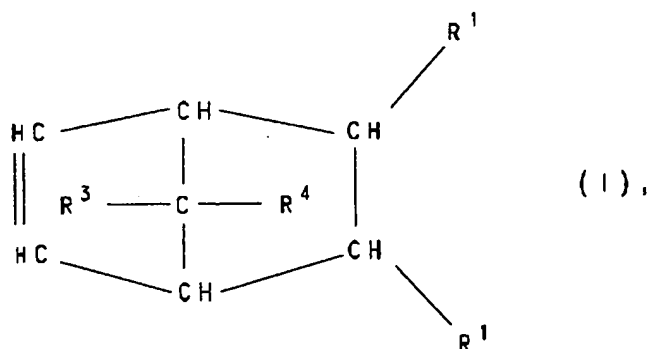
Röntgendiffraktometrie. Besonders geeignet sind amorphe Polymere, deren Glastemperatur  $T_g$  im Bereich von  $-50$  bis  $250^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $0$  bis  $220^\circ\text{C}$ , insbesondere  $40$  bis  $200^\circ\text{C}$ , liegt. Im allgemeinen hat das amorphe Polyolefin ein mittleres Molekulargewicht  $M_w$  im Bereich von  $1\,000$  bis  $10\,000\,000$ , vorzugsweise  $5\,000$  bis  $5\,000\,000$ , insbesondere  $5\,000$  bis  $1\,200\,000$ . Diese mittels

25

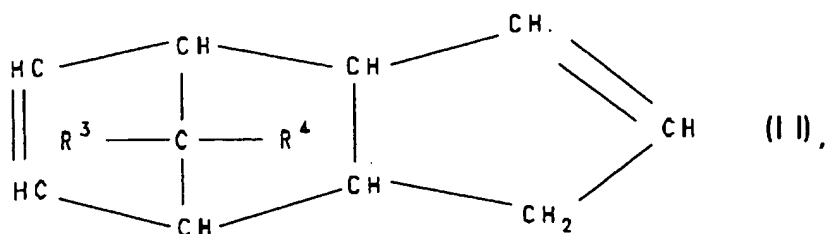
Gelpermationschromatographie (GPC) in Chloroform bei  $35^\circ\text{C}$  mit Hilfe eines RI Detektors bestimmten Molmassen sind relativ und beziehen sich auf eine Eichung mit engverteilten Polystyrolstandards. Die hier beschriebenen Cycloolefincopolymere

weisen gemäß DIN 53728 Viskositätszahlen zwischen 5 und 5 000 ml/g auf. Bevorzugt sind Viskositätszahlen zwischen 5 und 2 000 ml/g, besonders bevorzugt sind Viskositätszahlen zwischen 5 und 1 000 ml/g. Der Brechungsindex des amorphen Polymeren liegt im allgemeinen im Bereich von 1,3 bis 1,7, vorzugsweise

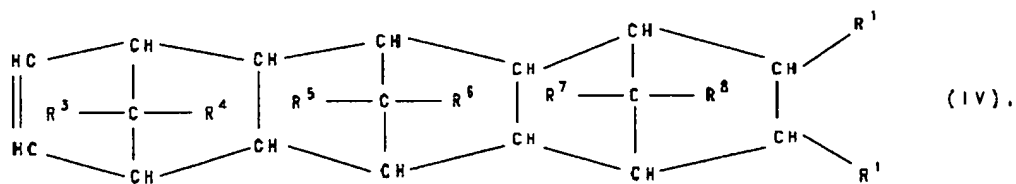
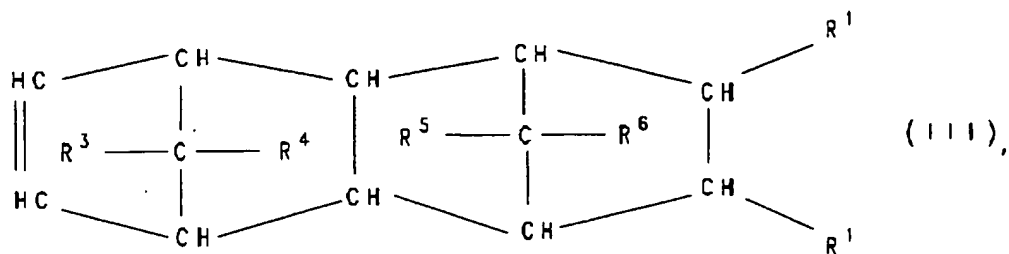
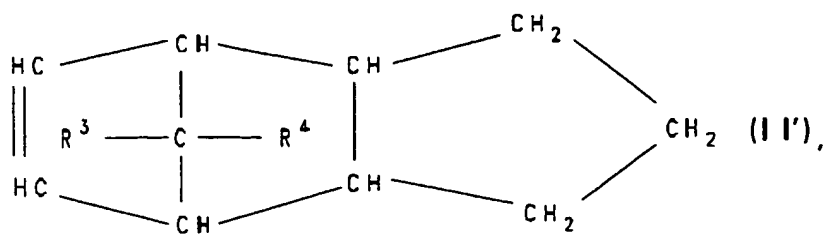
- 5 1,4 bis 1,6. Besonders vorteilhaft einsetzbare amorphe Polyolefine sind Cycloolefincopolymere und cycloolefinische Polymere, einzeln oder als Mischung. Geeignete Cycloolefincopolymere sind an sich bekannt und werden in EP-A-0 407 870, EP-A-0 485 893, EP-A-0 503 422 und DE-A-40 36 264 beschrieben, auf welche hier ausdrücklich Bezug genommen wird. Die eingesetzten
- 10 Cycloolefinpolymeren sind aus einem oder mehreren Cycloolefinen aufgebaut, wobei als Cycloolefine im allgemeinen substituierte und unsubstituierte Cycloalkene und/oder Polycycloalkene wie beispielsweise Bi-, Tri- oder Tetracycloalkene eingesetzt werden. Die Cycloolefinpolymeren können auch verzweigt sein. Derartige Produkte können Kamm- oder Sternstruktur aufweisen. Vorteilhaft sind Copolymere
- 15 aus Ethylen und/oder einem  $\alpha$ -Polyolefin mit einem oder mehreren cyclischen, bicyclischen und/oder polycyclischen Olefinen. Insbesondere vorteilhaft ist das amorphe Polyolefin von mindestens einem der cyclischen oder polycyclischen Olefin der Formel I bis VII



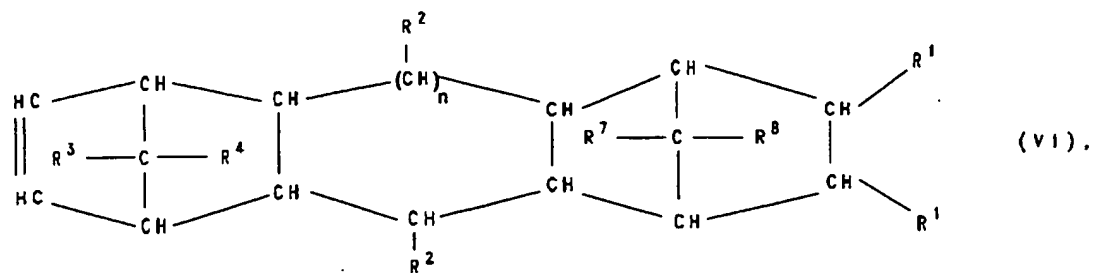
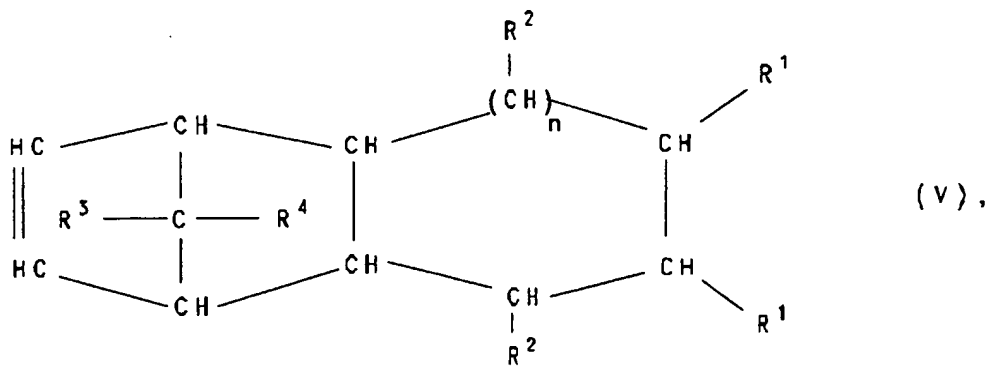
20



7

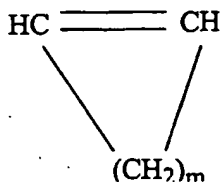


5





5 (VII),



worin die Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  und  $R^8$  der Formeln I bis VI gleich oder verschieden sein können, und H, C6-C20-Aryl, C1-C20-Alkyl, F, Cl, Br, I bedeuten, n eine ganze Zahl von 0 bis 5 bedeutet, und m eine ganze Zahl von 2 bis 10 ist. Ganz besonders vorteilhaft ist als amorphes Polyolefin ein Copolymer aus Ethylen und Norbornen einsetzbar. Die Herstellung der Cycloolefinpolymeren erfolgt vorzugsweise mit Hilfe von Übergangsmetallkatalysatoren, die in den vorstehend genannten Schriften beschrieben sind. Darunter sind die Herstellverfahren gemäß EP-A-0 407 870 und EP-A-0 485 893 bevorzugt, da diese Verfahren Cycloolefinpolymere mit einer engen Molekulargewichtsverteilung ( $M_w/M_n = 2$ ) liefern. Dadurch werden die Nachteile wie Migration, Extrahierbarkeit oder Klebrigkeit der bzw. durch die niedermolekularen Bestandteile vermieden. Die Regulierung des Molekulargewichts erfolgt bei der Herstellung durch den Einsatz von Wasserstoff, eine gezielte Auswahl des Katalysators und der Reaktionsbedingungen.

Im allgemeinen enthält ein Kunststoff, dessen Zähigkeit nach dem erfindungsgemäßen Verfahren reduziert wurde, mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise 90 bis 75 Gew.-%, insbesondere 95 bis 75 Gew.-%, des teilkristallinen Polymers.

Das teilkristalline Polymer und das amorphe Polyolefin können prinzipiell in jedem dafür geeigneten Mischaggregat gemischt werden. Geeignete Mischaggregate und – verfahren sind beschrieben in: Saechtling, Kunststoff-Taschenbuch, Hanser-Verlag, 27. Auflage 1998, auf den Seiten 202 bis 217, worauf Bezug genommen wird. Die Mischung kann beispielsweise in Knetern durchgeführt werden, wobei an dieser Stelle nur beispielhaft Brabender-Knetter angegeben seien. In einer bevorzugten

Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht das Mischaggregat aus mindestens einer Schneckenmaschine. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden als Schneckenmaschinen Extruder, insbesondere Zweischneckenextruder verwendet. Die Massetemperaturen liegen in den für die  
5 jeweils verwendeten teilkristallinen Polymeren üblichen Bereichen; z.B. bei LDPE ist dies vorteilhaft von 160 bis 260 °C, bei HDPE von 260 bis 300 °C, bei Polypropylen meist von 220 bis 270°C.

Die Formteile können im Prinzip nach jedem geeigneten Verfahren hergestellt  
10 werden. Geeignete Verfahren sind in Saechtling, Kunststoff-Taschenbuch, Hanser-Verlag, 27. Auflage 1998 auf den Seiten 201 bis 369 beschrieben, worauf Bezug genommen wird. Vorteilhaft sind die Herstellung im Spritzguß, durch Spritzprägen, durch Extrusion oder Preßformen. Insbesondere vorteilhaft ist ein Verfahren, bei dem das Aufschmelzen und Vermischen sowie die Formgebung in einem  
15 Arbeitsgang erfolgen. Bei einem derartigen Verfahren erfolgt die Herstellung der Formteile und das Mischen des amorphen und des teilkristallinen Polyolefins in einer einzigen Vorrichtung. Beispielsweise kann die Mischung im gleichen Extruder durchgeführt werden, mit dem auch die Extrusion des Formteils durchgeführt wird, oder auch in einer Spritzgußvorrichtung.

20 Unter spanender Bearbeitung werden die Bearbeitungsverfahren verstanden, welche in Dubbels Taschenbuch des Maschinenbaus, Springer-Verlag, 12. Auflage 1963, Zweiter Band, auf den Seiten 631 bis 660 beschrieben sind, worauf Bezug genommen wird. Ebenfalls geeignet sind Verfahren, die mit den dort beschriebenen Vorrichtungen  
25 durchgeführt werden können. Vorteilhafte Verfahren sind Drehen, Hobeln, Bohren, Sägen, Fräsen, Schleifen, Räumen, Meißeln, insbesondere Gewinde- und Zahnradfräsen und -schneiden, Feindreihen, -bohren und -fräsen.

Erfindungsgemäße Formteile sind beispielsweise Minenträger für Schminkstifte, wie ein  
30 Stift zum Auftragen von Lidstrich und dergleichen, oder auch Bleistifte, bestehend aus einer Graphitmine oder Ähnlichem im Inneren und außen aus dem teilkristallinen Polymer, dessen Zähigkeit nach dem erfindungsgemäßen Verfahren reduziert wurde. Diese Stifte lassen sich in allen denkbaren Geometrien und Formen herstellen und

kantenfrei nachschärfen.

Beispiel:

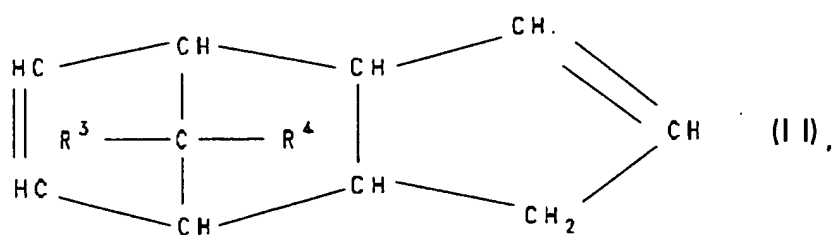
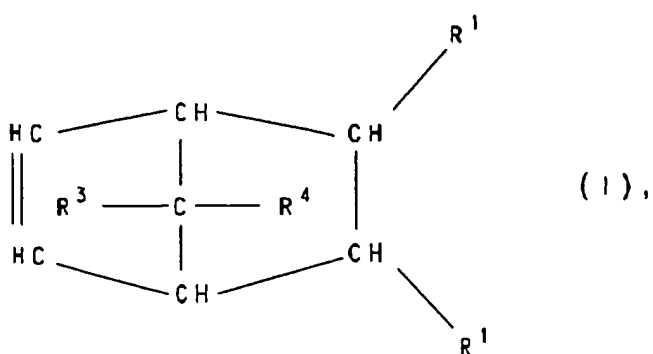
- 5 Es wurde eine Mischung aus 85% Polypropylen und 15% eines Ethylen-Norbornen-Copolymeren (Topas 6013 der Firma Ticona GmbH, Kelsterbach) extrudiert und der Strang anschließend in 15 cm lange Stücke geschnitten. Der beim Anspitzen mit einem Bleistiftspitzer entstehende Span bricht vom Probekörper kantenfrei ab.

Vergleichsbeispiel:

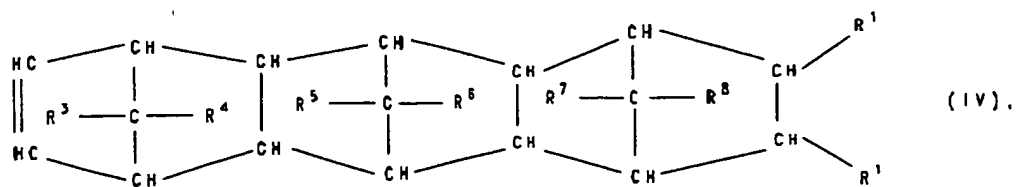
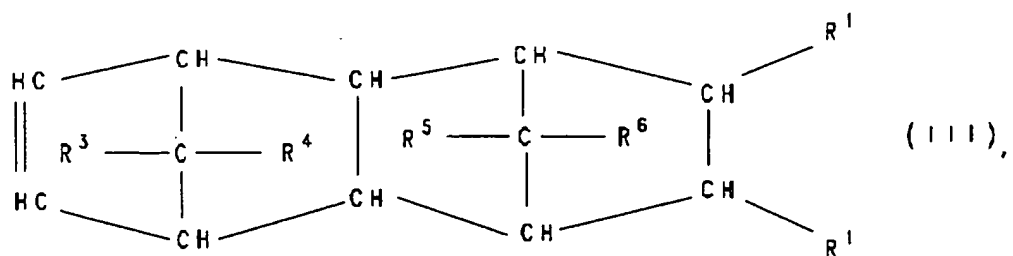
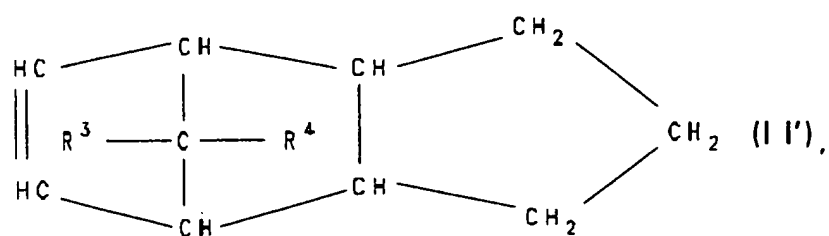
- 10 Es wurden Probenkörper aus reinem Polypropylen extrudiert. Bedingt durch die hohe Zähigkeit des Polypropylen ließ sich der Span nur schwer abbrechen und es entsteht eine scharfe Kante.

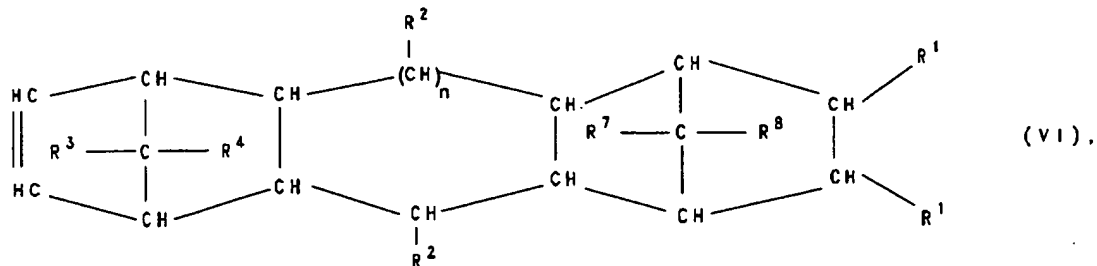
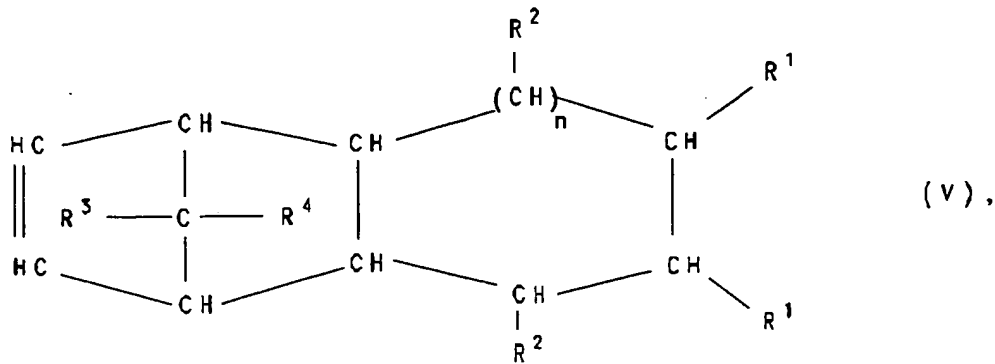
## Patentansprüche

1. Verfahren zur Reduzierung der Zähigkeit von Formteilen aus Kunststoff, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein teilkristallines Polymer und mindestens ein  
5 amorphes Polyolefin in einem beheizbaren Mischaggregat aufgeschmolzen und vermischt werden, die entstehende Mischung zu einer Kunststoff-Formmasse verarbeitet wird, und die Kunststoff-Formmasse zu Formteilen verarbeitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei als teilkristalline Polymere mindestens ein Polyolefin, Polyamid, Polyester, deren Copolymer oder Mischungen daraus  
10 verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Mischaggregat eine Schneckenmaschine ist.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Verarbeitung der Kunststoff-Formmasse zu Formteilen durch Spritzguß, Extrusion,  
15 Spritzprägen oder Preßformen erfolgt.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Aufschmelzen und Vermischen sowie die Formgebung in einem Arbeitsgang erfolgen.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, wobei als amorphes  
20 Polyolefin ein Cycloolefincopolymere oder ein cycloolefinische Polymere, einzeln oder als Mischung verwendet wird.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, wobei als amorphes Polyolefin ein Copolymer aus Ethylen und/oder einem  $\alpha$ -Polyolefin mit einem oder mehreren cyclischen, bicyclischen und/oder polycyclischen Olefinen verwendet wird.
- 25 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, wobei das amorphe Polyolefin von mindestens einem der cyclischen oder polycyclischen Olefine der Formel I bis VII



5





5



10

abgeleitet ist, worin die Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  und  $R^8$  der Formeln I bis VI gleich oder verschieden sein können, und H, C6-C20-Aryl, C1-C20-Alkyl, F, Cl, Br, I bedeuten, n eine ganze Zahl von 0 bis 5 und m eine ganze Zahl von 2 bis 10 ist.

15

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, wobei als amorphes Polyolefin ein Copolymer aus Ethylen und Norbornen eingesetzt wird.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, wobei statt eines teilkristallinen Polymers ein Polycarbonat verwendet wird.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, wobei das Formteil ein Kosmetikstift oder Bleistift ist.

20

12. Verwendung von Formteilen, hergestellt nach einem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, für die spanende Bearbeitung.

13. Verwendung von Formteilen, hergestellt nach einem Verfahren nach einem oder

mehreren der Ansprüche 1 bis 12, für die Bearbeitung durch Drehen, Hobeln, Bohren, Sägen, Fräsen, Schleifen, Räumen, Meißeln, Gewindefräsen, Zahnradfräsen oder –schneiden, Feindreihen, Feinbohren, Feinfräsen.

- 5 14. Mischung aus thermoplastischen Polymeren enthaltend mindestens ein Cycloolefincopolymer, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe Polyester, Polyamide, Polycarbonate enthalten ist.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/11741

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L23/02 C08L77/00 C08L67/00 C08L69/00 C08L23/08  
B43K19/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L B43K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>US 4 063 828 A (MUKAI ATSUSHIKO ET AL) 20 December 1977 (1977-12-20) abstract column 1, line 15 - line 50 column 3, line 30 - line 66 column 4, line 64 - line 65 column 6, line 25 - line 29 ---</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	<p>1-5, 11-13</p>



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 January 2003

Date of mailing of the international search report

30/01/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Clemente Garcia, R



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 02/11741

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 04, 31 August 2000 (2000-08-31) & JP 2000 021244 A (NIPPON ZEON CO LTD), 21 January 2000 (2000-01-21) abstract	1-10, 12-14
X	& DATABASE WPI Week 0015 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2000-165971 & JP 2000 021244 A (NIPPON ZEON CO), 21 January 2000 (2000-01-21) abstract	1-10, 12-14
X	--- US 5 763 532 A (BRANT PATRICK ET AL) 9 June 1998 (1998-06-09) column 1, line 15 - line 18 column 2, line 6 - line 13 column 3, line 42 - line 64 column 9, line 48 - line 53; claims 1-10 ---	1-4, 6-9
X	--- US 5 422 397 A (BREKNER MICHAEL-JOACHIM ET AL) 6 June 1995 (1995-06-06) abstract	14
X	--- DE 199 51 729 A (BAYER AG) 3 May 2001 (2001-05-03) abstract -----	14

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/11741

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4063828	A	20-12-1977	JP 52021022 B JP 53027645 B DE 2203635 A1 FR 2123442 A1 GB 1363161 A HK 48076 A IT 946950 B	08-06-1977 09-08-1978 05-10-1972 08-09-1972 14-08-1974 06-08-1976 21-05-1973
JP 2000021244	A	21-01-2000	NONE	
US 5763532	A	09-06-1998	US 5837787 A US 6121383 A US 5723545 A CA 2202403 A1 DE 69518250 D1 DE 69518250 T2 EP 0785969 A1 ES 2149381 T3 JP 10507478 T WO 9611983 A1 CA 2154152 A1 EP 0680491 A1 JP 8505898 T WO 9417113 A1	17-11-1998 19-09-2000 03-03-1998 25-04-1996 07-09-2000 01-02-2001 30-07-1997 01-11-2000 21-07-1998 25-04-1996 04-08-1994 08-11-1995 25-06-1996 04-08-1994
US 5422397	A	06-06-1995	AU 652623 B2 AU 1542392 A CA 2106469 A1 WO 9216564 A1 EP 0576487 A1 JP 6500595 T ZA 9201947 A	01-09-1994 21-10-1992 19-09-1992 01-10-1992 05-01-1994 20-01-1994 25-11-1992
DE 19951729	A	03-05-2001	DE 19951729 A1 AU 1138501 A CN 1382188 T WO 0130909 A1 EP 1238012 A1	03-05-2001 08-05-2001 27-11-2002 03-05-2001 11-09-2002

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/11741

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L23/02 C08L77/00 C08L67/00 C08L69/00 C08L23/08  
B43K19/14

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L B43K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beiz. Anspruch Nr.
X	US 4 063 828 A (MUKAI ATSUSHIKO ET AL) 20. Dezember 1977 (1977-12-20) Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 15 - Zeile 50 Spalte 3, Zeile 30 - Zeile 66 Spalte 4, Zeile 64 - Zeile 65 Spalte 6, Zeile 25 - Zeile 29 --- -/--	1-5, 11-13



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Januar 2003

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

30/01/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Clemente Garcia, R

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/11741

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 04, 31. August 2000 (2000-08-31) & JP 2000 021244 A (NIPPON ZEON CO LTD), 21. Januar 2000 (2000-01-21) Zusammenfassung	1-10, 12-14
X	& DATABASE WPI Week 0015 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2000-165971 & JP 2000 021244 A (NIPPON ZEON CO), 21. Januar 2000 (2000-01-21) Zusammenfassung	1-10, 12-14
X	--- US 5 763 532 A (BRANT PATRICK ET AL) 9. Juni 1998 (1998-06-09) Spalte 1, Zeile 15 - Zeile 18 Spalte 2, Zeile 6 - Zeile 13 Spalte 3, Zeile 42 - Zeile 64 Spalte 9, Zeile 48 - Zeile 53; Ansprüche 1-10	1-4,6-9
X	--- US 5 422 397 A (BREKNER MICHAEL-JOACHIM ET AL) 6. Juni 1995 (1995-06-06) Zusammenfassung	14
X	--- DE 199 51 729 A (BAYER AG) 3. Mai 2001 (2001-05-03) Zusammenfassung	14
	-----	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/11741

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4063828	A	20-12-1977	JP 52021022 B	08-06-1977
			JP 53027645 B	09-08-1978
			DE 2203635 A1	05-10-1972
			FR 2123442 A1	08-09-1972
			GB 1363161 A	14-08-1974
			HK 48076 A	06-08-1976
			IT 946950 B	21-05-1973
JP 2000021244	A	21-01-2000	KEINE	
US 5763532	A	09-06-1998	US 5837787 A	17-11-1998
			US 6121383 A	19-09-2000
			US 5723545 A	03-03-1998
			CA 2202403 A1	25-04-1996
			DE 69518250 D1	07-09-2000
			DE 69518250 T2	01-02-2001
			EP 0785969 A1	30-07-1997
			ES 2149381 T3	01-11-2000
			JP 10507478 T	21-07-1998
			WO 9611983 A1	25-04-1996
			CA 2154152 A1	04-08-1994
			EP 0680491 A1	08-11-1995
			JP 8505898 T	25-06-1996
			WO 9417113 A1	04-08-1994
US 5422397	A	06-06-1995	AU 652623 B2	01-09-1994
			AU 1542392 A	21-10-1992
			CA 2106469 A1	19-09-1992
			WO 9216564 A1	01-10-1992
			EP 0576487 A1	05-01-1994
			JP 6500595 T	20-01-1994
			ZA 9201947 A	25-11-1992
DE 19951729	A	03-05-2001	DE 19951729 A1	03-05-2001
			AU 1138501 A	08-05-2001
			CN 1382188 T	27-11-2002
			WO 0130909 A1	03-05-2001
			EP 1238012 A1	11-09-2002

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**